Ueber

Hydrazonsäuren.

Von

Dr. Birger Fjeld Halvorsen.

Ueber Hydrazonsäuren.

Inaugural-Dissertation

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Birger Fjeld Halvorsen
aus Christiania.

Berlin 1901.

Buchdruckerei A. W. Schade
Schulzendorferstr. 26.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545312_0052

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin im Wintersemester 1899/1900 und im Sommersemester 1900 ausgeführt und im Wintersemester 1900/1901 im ersten chemischen Laboratorium der Universität Freiburg (Schweiz) beendet.

Es sei mir gestattet, den Vorstehern der genannten Laboratorien, Herrn Geheimrat Professor Dr. Liebermann in Berlin sowie Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki in Freiburg für das mir stets bewiesene Interesse und Wohlwollen meinen Dank auszusprechen.

Zu ganz besonderem Danke aber bin ich dem Assistenten am organischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Berlin, Herrn Dr. H. Simonis, verpflichtet, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde.

I. Einleitung.

Während aromatische Aldehyde gegen primäre Amine und oft auch gegen Säureamide [1]) mit Leichtigkeit unter Wasseraustritt und Bildung der sogenannten Schiff'schen Basen [2]) reagieren — z. B. erhält man aus Benzaldehyd und Anilin das Benzylidenanilin:

$$C_6H_5CHO + NH_2C_6H_5 = C_6H_5CH = N - C_6H_5 + H_2O$$

— geht eine derartige Kondensation mit aliphatischen Aldehyden nur schwierig vor sich, da die entstehenden, unbeständigen Produkte sich leicht zu di- und tri-molekularen Verbindungen polymerisieren [3]), die dann meist infolge einer Strukturveränderung den ursprünglichen Charakter verloren haben.

So entsteht aus Formaldehyd das Anhydroformaldehydanilin,

$$(C_6H_5 - N = CH_2)_3.$$

---

[1]) Vergl. z. B. Cebrian, Ber. d. D. chem. Ges. 31, 1592.

[2]) Annalen der Chemie, Suppl. 3, 344.

[3]) v. Miller und Plöchl, Ber. d. D. chem. Ges. 25, 2021.

Aus Acetaldehyd die sekundäre Base von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N=CH-CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad C_6H_5-NH-CH\,CH_3 \end{array}$$

bezw.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N=C-CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad C_6H_4-N=CH-CH_3. \end{array}$$

Einem anderen Typus gehört das Methylendiphenyldiimid, $CH_2(NH\,C_6H_5)_2$, an, das bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin in Gegenwart von alkoholischem Kali entsteht.

Weit einfacher liegen die Verhältnisse bei den Hydrazinen.

Emil Fischer zeigte [1]), dass das Phenylhydrazin sich mit fast allen Aldehyden unter Wasseraustritt zu indifferenten Körpern verbindet und zwar im Gegensatz zu den gewöhnlichen Aminbasen immer in der Weise, dass auf ein Molekül Aldehyd nur ein Molekül der Basis in Reaktion tritt [2]) im Sinne der allgemeinen Gleichung:

$$\begin{array}{l} Cn\,Hm\,CHO + NH_2NH\,C_6H_5 = Cn\,Hm\,CH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5NH-N + H_2O. \end{array}$$

So liefert der Benzaldehyd das Benzalphenylhydrazon, $C_6H_5NH-N=CH\,C_6H_5$, desgleichen der Acetaldehyd das Hydrazon von der Formel:

$$CH_3CH=N-NH\,C_6H_5,$$

eine Reaktion, die zur Identifizierung der Aldehyde eine ganz allgemeine Anwendung findet [3]).

---

[1]) Annalen der Chemie 190, 134.

[2]) E. Fischer, Ber. d. D. chem. Ges. 30, 1240.

[3]) E. Fischer, Ber. d. D. chem. Ges. 17, 572.

Die Dialdehyde geben in ganz entsprechender Weise Bisphenylhydrazone, auch Osazone genannt, die in der Gruppe der Kohlenhydrate bekanntlich eine wichtige Rolle spielen.

Die Hydrazone sind meist gelbliche, krystallinische, im Vakuum unzersetzt siedende Verbindungen, die gegen Alkalien beständig sind, von Säuren jedoch in die Komponenten gespalten werden können. Bei der Reduktion mit naszierendem Wasserstoff tritt die Spaltung zwischen den beiden Stickstoffatomen ein unter Bildung von zwei primären Aminen:

$$C_6H_5-CH=N-NHC_6H_5$$
$$H \quad H_2 \quad H$$
$$= C_6H_5CH_2NH_2 + C_6H_5NH_2.$$

Verwendet man statt der monoarylierten Hydrazine solche mit zwei Radikalen, die beide an demselben Stickstoffatom sitzen, so verläuft die Reaktion infolge der noch unverändert vorhandenen primären Amidogruppe in gleicher Weise:

$$C_6H_5CHO + NH_2NRC_6H_5 = C_6H_5CH$$
$$\|$$
$$C_6H_5NR-N + H_2O$$

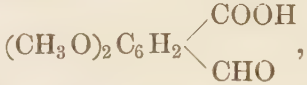
und man erhält ditertiäre Verbindungen.

Die Anwesenheit anderweitiger Elemente oder Atomgruppen in den Aldehyden verhindert die Reaktion nicht. Es können jedoch unter Umständen bei nicht indifferenten Atomgruppen dann sekundäre Reaktionen eintreten.

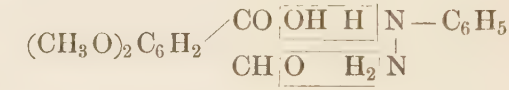
So fand Liebermann[1]), dass bei Verwendung eines ortho-carboxylierten Aldehydes die Carboxylgruppe

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 19, 763.

gegen die Imidgruppe unter Wasseraustritt reagierte, und zwar verwendete er Opiansäure, d. i. eine Dimethoxyphtalaldehydsäure,

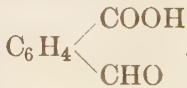


und erhielt dabei eine Verbindung, deren Bildung das Schema

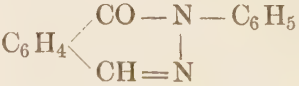


veranschaulicht.

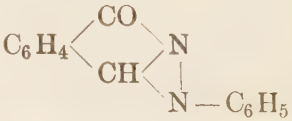
Fast gleichzeitig studierte Racine[1]) dieselbe Reaktion an der einfacheren *o*-Phtalaldehydsäure,



und fand auch hier, dass eine Hydrazonbildung unter Austritt von zwei Molekülen Wasser stattfindet. Er schreibt jedoch dem Hydrazone nicht die der obigen analoge Formel



zu, sondern er zieht die Formel



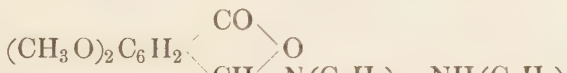
vor, ohne zwischen beiden definitiv zu entscheiden.

Welche der beiden Formeln nun in der That der Verbindung zukommt, muss noch unentschieden bleiben.

[1]) Annalen der Chemie **239**, 86.

Interessant in dieser Hinsicht ist die Beobachtung Bistrzycki's, welcher gezeigt hat[1]), dass bei Verwendung von sekundären Hydrazinen die Opiansäure in einem Falle als wahre Aldehydosäure reagiert — nämlich mit *as.*-Diphenylhydrazin, wobei sich Diphenylhydrazonopiansäure bildete:

— im anderen Falle (anscheinend[2])) als Oxymekonin bei Verwendung von *s.*-Diphenylhydrazin (Hydrazobenzol), wobei er einen Körper von der Formel



erhielt, d. h. eine Verbindung, die weder Aldehyd noch Säure war.

Obige Diphenylhydrazonopiansäure stellt die erste erhaltene diarylierte Hydrazoncarbonsäure dar, mit deren Analogen ich mich im Verlaufe der Arbeit des näheren beschäftigt habe.

Später haben Bistrzycki und Simonis eine aliphatische 1,4-Aldehydosäure, die Mucobromsäure,

hinsichtlich ihrer Kondensationsfähigkeit mit Phenylhydrazin untersucht[3]) in der Absicht, zu cyklischen

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 2518.

[2]) Vergl. übrigens Bistrzycki und Yssel de Schepper, Ber. d. D. chem. Ges. 31, 2790, Anm. 3.

[3]) Ber. d. D. chem. Ges. 32, 534.

Verbindungen zu gelangen, die dann als Derivate des Pyridazins,

von Interesse sein mussten.

Sie fanden folgendes:

Erhitzt man eine konzentrierte alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Mucobromsäure und Phenylhydrazin, so scheidet sich beim Erkalten ein Krystallgemisch aus, in welchem allem Anscheine nach die Mucobromphenylhydrazonsäure,

$$\begin{matrix} CBr.COOH \\ \| \\ CBr.CH = N - NC_6H_5 \end{matrix},$$

neben anderen Produkten enthalten ist; allerdings liess sich diese Säure nicht in reinem Zustande isolieren [1]).

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid vermag man das Gemisch in eine einheitliche Verbindung überzuführen, die aus obiger Hydrazonsäure durch innere Anhydridbildung entsteht.

Es ist dies das Phenyldibrompyridazon,

$$\begin{matrix} BrC - CO - N - C_6H_5 \\ \| \quad\quad | \\ BrC - CH = N \end{matrix},$$

das durch seine Unlöslichkeit in verdünnten Säuren und Alkalien charakterisiert ist. Das erstere Kondensationsgemisch wurde im übrigen nicht weiter untersucht, da die Trennung der einzelnen Bestandteile mit Schwierigkeiten verknüpft war, indem z. B. schon beim Umkry-

[1]) Neuerdings — Ber. d. D. chem. Ges. 34, 1012 — haben Bistrzycki und Herbst die Darstellung dieser Säure beschrieben.

stallisieren aus Alkohol ein teilweiser Uebergang der Hydrazonsäure in die Anhydroform nachgewiesen werden konnte.

Während es also unter diesen Bedingungen nicht gelungen war, die Hydrazonsäure als solche zu isolieren, war die Bildung und Isolierung solcher analogen Säuren mit Sicherheit zu erwarten bei Verwendung von in der α-Stellung substituierten Phenylhydrazinen, da dann infolge der Abwesenheit des Imidwasserstoffatoms die Bildung einer Anhydroverbindung nicht stattfinden konnte.

In der That bildeten sich wie im Folgenden gezeigt werden soll auf diese Weise quantitativ Hydrazonsäuren, die sich als meist gut krystallisierte, reaktionsfähige Körper erwiesen.

Die Darstellung und Untersuchung dieser Verbindungen wurde mir von Herrn Dr. H. Simonis übertragen.

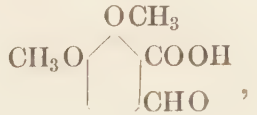
Gleichzeitig habe ich dann auch die Reaktionen bei der Mucochlorsäure,

$$\begin{matrix} CClCOOH \\ \| \\ CClCHO \end{matrix},$$

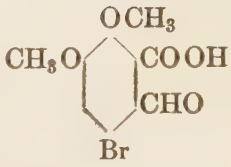
bei der Phenoxymucobromsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5OC-COOH \\ \| \\ BrC-CHO \end{matrix}$$

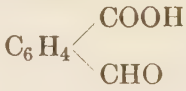
und endlich bei der Opiansäure,



der Bromopiansäure,



und der Phtalaldehydsäure,



studiert.

Als α-substituierte Phenylhydrazine verwendete ich:

a-*a*-Benzylphenylhydrazin,

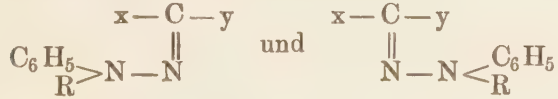
a-*a*-Benzoylphenylhydrazin,

a-*a*-Diphenylhydrazin.

Die erhaltenen Verbindungen verhielten sich in mancher Hinsicht verschieden von einander.

II. Theoretischer Teil.

Nach den Beobachtungen von Fmil Fischer[1]) vermag das Acetaldehydphenylhydrazon in zwei isomeren Formen aufzutreten, einer α- und einer niedriger schmelzenden β-Form, die sich leicht in einander überführen lassen und auch durchgängig gleiche Reaktionen zeigen. Es ist dies das einfachste Beispiel der Isomerie, welche zuerst bei den Phenylhydrazonen der Glukose[2]) und später auch bei den Derivaten der unsymmetrischen Ketone beobachtet und von Hantzsch sterisch erklärt wurde[3]), indem er diese isomeren Verbindungen als »*syn*«- und »*anti*«-Form



auffasste.

Auch der Salicylaldehyd vermag mit Phenylhydrazin zwei stereomere Hydrazone zu liefern[4]). Sie sind das zuerst gefundene Paar stereomerer Aldehydphenylhydrazone.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 29, 793 und 30, 1240.
[2]) Skraup, Monatshefte für Chemie 10, 401.
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. 24, 3511 und 26, 9.
[4]) Biltz, Ber. d. D. chem. Ges. 27, 2288.

Später fanden dann Thiele und Pickard[1]), dass das gewöhnliche (α)-Benzalphenylhydrazon durch Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure glatt in ein labiles Isomeres (β-Benzalphenylhydrazon) umgelagert wird. Das Auftreten einer zweiten (isomeren) Verbindung ist bei den übrigen Aldehyden nur selten beobachtet worden[2]), bezw. gelang es nicht — oder wurde es nicht versucht — die entstehende Form in eine andere überzuführen.

Ob sich die Hydrazone der carboxylierten Aldehyde (vielleicht infolge ihres molekularen Baues) hierzu besser eignen als die gewöhnlichen Hydrazone, ist bisher noch nicht festgestellt worden — jedenfalls gelingt es bei einigen von den im Folgenden beschriebenen Hydrazonsäuren leicht, die bei der Kondensation erhaltene Form in eine isomere niedriger schmelzende überzuführen und zwar durch mehrstündiges Kochen in einer absolut-alkoholischen Lösung, der einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt sind.

Die Reaktion wurde gefunden bei dem Versuche, die Mucobrombenzylphenylhydrazonsäure,

$$\begin{array}{l} BrC-COOH \\ \| \\ BrC-CH=N-N<\begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{array},$$

in derselben Art wie die Mucobromsäure selbst zu esterifizieren, d. h. durch Kochen mit Alkohol und wenig Schwefelsäure.

Die beim Erkalten ausgeschiedenen Nadeln zeigten bei der Analyse jedoch nicht die Zusammensetzung des Esters, sondern diejenige der Säure.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 31, 1249.

[2]) Vergl. z. B. L. J. Simon, Chemiker-Zeitung 1900, 975.

Ihr Zersetzungspunkt lag um 16° niedriger als der der ursprünglichen Säure. Es wurde dann festgestellt, dass auch einige von den übrigen Säuren durch die gleiche Reaktion in isomere Hydrazonsäuren von weit niedrigerem Zersetzungspunkt übergeführt werden können, während andere Hydrazonsäuren, z. B. die Verbindungen mit Phenoxymucobromsäure, mehr oder minder stark verschmierten und wieder andere — die Verbindungen mit Benzoylphenylhydrazin — unter Austritt von Benzoësäure Ringschlüsse (Pyridazinringe) gaben.

Es liegt nahe, die beiden isomeren Formen von Hydrazonsäuren gemäss der Theorie von Hantzsch als »*syn*«- und »*anti*«-Form aufzufassen, wobei jedoch nicht entschieden werden kann, welche Konfiguration der einen und welche der anderen Form zukommt. Die beiden Mucobrombenzylphenylhydrazonsäuren besitzen im Sinne dieser Anschauung die Konstitutionsschemata:

$$\begin{array}{l} HOOC-CBr=CBr-\underset{\displaystyle N-N<\begin{smallmatrix}CH_2C_6H_5\\C_6H_5\end{smallmatrix}}{\overset{\|}{C}}-H \end{array}$$

und

$$\begin{array}{l} HOOC-CBr=CBr-\underset{\displaystyle \begin{smallmatrix}C_6H_5\\C_6H_5CH_2\end{smallmatrix}>N-N}{\overset{\|}{C}}-H \end{array}$$

Wie diese Formeln zeigen, besitzen die Hydrazonsäuren jedoch zwei Doppelbindungen. Es entsteht daher die Frage, ob die beobachtete Stereoisomerie nicht vielleicht auf die Doppelbildung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen zurückzuführen sei, wie es die beiden Schemata veranschaulichen:

$$\begin{array}{l} BrC-COOH \\ \quad\| \\ BrC-CH=N-N<\begin{smallmatrix}CH_2C_6H_5\\C_6H_5\end{smallmatrix} \end{array}$$

und

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Br-C-COOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N-N=HC-C-Br \end{array}.$$

Wenn auch die maleïnoïde Konfiguration der Mucobromsäure selbst unzweifelhaft fest steht, da dieselbe z. B. wie schon Hill [1]) beobachtete bei sehr gelinder Oxydation in Dibrommaleïnsäure übergeht, so war doch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass bei dem langen Kochen der ursprünglich maleïnoïden Hydrazonsäuren mit alkoholischer Schwefelsäure eine Umlagerung in die fumaroïde Form eingetreten sei.

Allein diese Annahme wird hinfällig durch die mir privatim gefälligst mitgeteilten, noch nicht publizierten Beobachtungen des Herrn Dr. Simonis, dass auch gewisse Hydrazone, in denen sich keine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff befindet, durch Kochen alkoholischer Schwefelsäure in eine stereoisomere Form überführbar sind. Auf diese Weise lässt sich z. B. die α-Form des erwähnten Acetaldehydphenylhydrazons in die niedriger schmelzende β-Form verwandeln, und das gleiche gilt für das Salicylaldehydphenylhydrazon.

Der Versuch lag nahe, aus den im Laufe der vorliegenden Arbeit erhaltenen Isohydrazonsäuren durch Hydrolyse das angewandte Hydrazin abzuspalten und so zu einer stereomeren Aldehydsäure zu gelangen. Allein es erwies sich leider, dass die hydrolytische Spaltung vermittelst verdünnter Mineralsäuren nicht durchführbar war. Auch das von Fischer empfohlene Verfahren — Kochen des Hydrazons mit Brenztraubensäure in essigsaurer Lösung — versagte.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 13, 738.

Was die allgemeinen Eigenschaften der untersuchten Hydrazonsäuren betrifft, ist Folgendes zu bemerken.

Diese Säuren sind gegen Alkalien beständig, bilden teilweise schwerlösliche Salze, während wieder andere Salze eine sehr auffallende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zeigen. — Manche, jedoch nicht alle, geben mit konzentrierter Schwefelsäure Farbenreaktionen, z. B. geben die Diphenylhydrazonsäurederivate der Mucobromsäure Blaufärbungen, während das Benzylphenylhydrazon der Phenoxymucobromsäure braunrot färbt. Auf Zusatz von Wasser verschwinden die Färbungen.

Auch in konzentrierter Salpetersäure lösen sich die Hydrazonsäuren oft mit charakteristischen Färbungen.

Die untersuchten Hydrazonsäuren lassen sich nicht verestern, weder mit Alkohol und Säure, wobei eventuell die oben erwähnten »Iso«-Verbindungen entstehen, noch durch Erhitzen der Silbersalze mit Aethyljodid in alkoholischer Lösung, wobei neben reichlichen Schmieren anderweitige Nebenprodukte erhalten werden.

Die Benzoylhydrazonsäuren zeigen die Eigentümlichkeit mit Krystallalkohol (einem Molekül) zu krystallisieren.

Die Benzylhydrazonsäuren sind alle mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt und krystallisieren ohne Alkohol. Ihre Salze krystallisieren teils mit, teils ohne Krystallwasser.

Alle Hydrazonsäuren zersetzen sich beim Erhitzen, teilweise sehr stürmisch, und zeigen demnach keinen Schmelzpunkt, sondern einen — meist scharfen — Zersetzungspunkt. Bei der Feststellung des letzteren wurde

mehrfach beobachtet, dass die Zersetzung sich oft um mehrere Grade verzögert und dann mit grosser Heftigkeit auftritt — eine Erscheinung, die mit dem Siedeverzug einige Aehnlichkeit besitzt.

Die Ausbeuten an Hydrazonsäuren sind meist quantitativ.

III. Experimenteller Teil.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. Mucobromsäure,

$$\begin{array}{l} BrC-COOH \\ \quad\| \\ BrC-CHO \end{array},$$

wurde nach der Vorschrift von H. Simonis [1]) durch Oxydation von Furfurol [2]) mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Wasser dargestellt. Die Ausbeuten waren immer recht befriedigend. Um den Verbrauch zu grosser Mengen Brom einzuschränken ist es zweckmässig, die Oxydation in einem Rundkolben mit angeblasenem Kühlrohr vorzunehmen. In Folge des Rückflusses kann das Brom dann nicht entweichen und ein dauernder Zusatz von Brom ist somit nicht erforderlich.

Nach Beendigung der Reaktion und einigem Kochen wird dann die Lösung in einer Schale über freier Flamme zur Krystallisation eingedampft.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 32, 2085.

[2]) Von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen.

2. Mucochlorsäure,

$$\begin{array}{l} ClC-COOH \\ \| \\ ClC-CHO \end{array},$$

wurde ebenfalls nach der Vorschrift von H. Simonis (loc. cit.) dargestellt. Da jedoch das Chlor als Gas nicht unter den gleichen Bedingungen wie das flüssige Brom einwirken kann, ist die Ausbeute geringer. Durch langes Kochen mit grossen Ueberschüssen von Braunstein und Salzsäure erhielt ich etwa 50 pCt. der theoretisch zu erwartenden Menge.

3. Phenoxymucobromsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5OC-COOH \\ \| \\ BrC-CHO \end{array},$$

wurde erhalten durch Eintragen von 20 g Mucobromsäure in ein stark abgekühltes Gemisch von 30 g Wasser, 25 g Phenol und 17,5 g Kalihydrat[1]).

Die Ausbeute ist von der guten Kühlung abhängig. Das sich abscheidende Phenoxymucobromsaure Kalium wird mit der berechneten Menge $^1/_2$-Normal-Salzsäure zersetzt.

4. Benzylphenylhydrazin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ \quad\diagdown\!\!\diagup N-NH_2. \\ C_6H_5CH_2 \end{array}$$

Nach der Vorschrift von Minunni[2]) wird Benzylchlorid mit der bimolekularen Menge Phenylhydrazin im offenen Gefäss einige Stunden auf 115—120° erhitzt.

[1]) Hill, Stevens, Am. chem. journ. 6, 188.
[2]) Gazz. chim. ital. 22 (2), 219.

Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgekocht, wobei das salzsaure Phenylhydrazin in Lösung geht. Das ungelöste Oel ist die gesuchte Base. Zur Reinigung wird dieselbe in Aether gelöst, mit Wasser gewaschen und dann mit sehr verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die Base fällt auf Zusatz von Kali aus der salzsauren Lösung aus und wird weiter gereinigt durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit konzentrierter Salzsäure (als Chlorhydrat, das dann wiederum mit Alkali die freie reine Base liefert).

Eine Reinigung durch Destillation ist nicht möglich, da die Base selbst im Vakuum nicht unzersetzt siedet.

Krystalle konnten selbst bei reinstem Material und bei Anwendung grosser Kälte nicht erhalten werden[1]).

50 g Phenylhydrazin (2 Mol.) lieferten 30 g Base, was einer Ausbeute von 66 pCt. der theoretisch zu erwartenden entspricht.

5. α-Benzoylphenylhydrazin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix} \!\!> N—NH_2,$$

wurde anfangs dargestellt nach O. Widman[2]), indem Monoacetylphenylhydrazin (aus Phenylhydrazin und Eisessig) zunächst durch langes Kochen mit Benzoylchlorid in Acetylbenzoylphenylhydrazin übergeführt und aus diesem Produkt dann mit verdünnter Schwefelsäure die Acetgruppe abgespalten wurde.

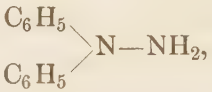
---

[1]) Minunni erhielt solche ebenfalls nicht, dagegen Michaëlis (Ann. d. Chem. 252, 286).

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 26, 945.

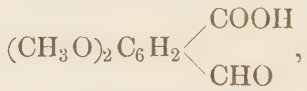
Die Ausbeute an schwefelsaurem Salz ist durchaus befriedigend. Beim Isolieren der Base zersetzt sich jedoch ein Teil derselben, sodass die schliessliche Ausbeute bedeutend geringer wurde. Die Base wurde deshalb später käuflich bezogen[1]).

6. Diphenylhydrazin,



wurde (als Chlorhydrat) erhalten aus dem Diphenylamin durch Behandeln mit salpetriger Säure und Reduktion des entstandenen Diphenylnitrosamins nach der Vorschrift von E. Fischer[2]).

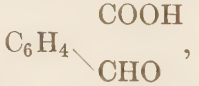
7. Opiansäure,



8. Bromopiansäure,

und

9. Phtalaldehydsäure,



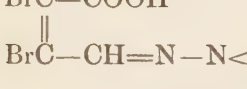
wurden mir gütigst von Herrn Prof. Dr. Bistrzycki überlassen.

---

[1]) Von Dr. Schuchardt, Görlitz.
[2]) Ann. d. Chem. 190, 174.

Kondensation von Mucobromsäure mit α-Benzylphenylhydrazin.

Mucobrombenzylphenylhydrazonsäure,



Um das Benzylphenylhydrazon der Mucobromsäure darzustellen, verfährt man im allgemeinen in der Weise, wie es für das Phenylhydrazon von Bistrzycki und Simonis[1]) angegeben worden ist. Die Reaktion verläuft jedoch viel glatter und das Hydrazon scheidet sich sofort in reinem Zustande und in quantitativer Ausbeute ab[2]).

5 g Mucobromsäure, in wenig Alkohol gelöst, werden mit 4 g (d. i. der äquimolekularen Menge) *as*-Benzylphenylhydrazin — ebenfalls in alkoholischer Lösung — zusammengegossen. Statt der freien Base können auch ihre Salze verwendet werden, und es ist deshalb nicht nötig, die umständliche Isolierung der Base aus ihrem Chlorhydrat zu bewerkstelligen.

Die zusammengegossenen alkoholischen Lösungen färben sich sofort intensiv gelb, und wenn man die eintretende Selbsterwärmung durch Erhitzen verstärkt, scheiden sich kleine, gelbe Krystalle aus. Falls die

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 32, 534.

[2]) Die Benzylphenylhydrazinbase findet neuerdings auch in der Zuckergruppe eine allgemeine Anwendung — auf Vorschlag von Ruff und Ollendorf (Ber. d. D. chem. Ges. 32, 3234) —, da die Hydrazone derselben sich bedeutend besser abscheiden und somit eine eventuelle Trennung vollkommener ist als bei Anwendung von Phenylhydrazin.

Lösung genügend konzentriert war, erstarrt die gesamte Masse.

Durch Filtrieren und Trocknen auf porösem Thon erhält man die entstandene Mucobrombenzylphenylhydrazonsäure in fast reinem Zustande. Zur Analyse wurde sie aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sie sich in feinen, gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Zersetzungspunkt 174° abscheidet.

Letztere zeigen sehr leicht eine Verzögerung des Schmelzens, wobei man sehr oft den Zersetzungspunkt 181° findet, wenn man nicht sehr langsam erhitzt.

Die Nadeln besitzen die der Formel $C_{17}H_{14}N_2O_2Br_2$ entsprechende Zusammensetzung.

Die bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gab die folgenden Analysendaten:

I. 0,3821 g Substanz gaben
0,6569 g Kohlendioxyd und
0,1196 g Wasser.

II. 0,1410 g Substanz gaben (nach Carius)
0,1202 g Silberbromid.

III. 0,2761 g Substanz gaben
15,9 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und
753,6 mm Barometerstand[1]).

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{17}H_{14}N_2O_2Br_2$:
C	46,89	—	—	46,58 pCt.
H	3,48	—	—	3,20 »
Br	—	36,31	—	36,53 »
N	—	—	6,59	6,39 »

[1]) Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. 13, 885 [1880]) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Berlin, Springer, 1886) entnommen.

Es hat sich somit ein Molekül Mucobromsäure mit einem Molekül Benzylphenylhydrazin unter Austritt von einem Molekül Wasser vereinigt im Sinne der Gleichung:

$$C_4H_2O_3Br_2 + C_{13}H_{14}N_2 = C_{17}H_{14}N_2O_2Br_2 + H_2O.$$

Der saure Charakter der Verbindung wird durch die später beschriebenen Salze bewiesen.

Es liegt nicht etwa ein Hydrazinsalz vor, da die Verbindung selbst beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unverändert bleibt. Sie besitzt also die Konstitutionsformel

$$\begin{array}{l} BrC-COOH \\ \quad\| \\ BrC-CH=N-N<\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2C_6H_5 \end{matrix} \end{array}.$$

Diese Hydrazonsäure ist intensiv gelb gefärbt und vermag Seide und Wolle (schwach) anzufärben.

Sie löst sich leicht in heissem Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. In Wasser und wässrigen Säuren ist sie absolut unlöslich.

Mit Sodalösung oder mit Alkalilaugen verrieben, verschwindet die gelbe Farbe fast, und es bilden sich die nur schwach gefärbten, unlöslichen Alkalisalze.

In Ammoniak ist die Säure etwas leichter löslich.

Salze der Mucobrombenzylphenylhydrazonsäure.

Das durch Verreiben der Säure mit Sodalösung erhaltene Natriumsalz löst sich beim Erwärmen und fällt dann beim Erkalten in kleinen, glänzenden Prismen aus.

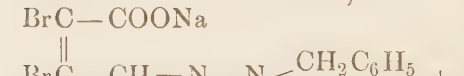
Das Salz ist bei Gegenwart von überschüssigem Natriumcarbonat oder -chlorid so wenig löslich, dass

man es aus einer Lösung des Ammoniumsalzes durch Zusatz von überschüssiger Kochsalzlösung fast quantitativ ausfällen kann.

In reinem Wasser ist das Natriumsalz in der Kälte (schwer) löslich. Letztere — neutrale — Lösung giebt mit allen daraufhin geprüften Metallsalzlösungen Fällungen und zwar:

Mit Kupfersulfat eine schmutzig gelbe,
» Silbernitrat eine hellgelbe,
» Ferrosulfat eine gelbe,
» Bleiacetat eine gelbe,
» Ferrichlorid eine braune,
» Calciumchlorid eine hellgelbliche
und
» Baryumchlorid eine hellgelbliche.

Mucobrombenzylphenylhydrazonsaures Natrium,



krystallisiert aus Wasser mit 3 Molekülen Krystallwasser.

I. 0,2981 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0,0316 g Wasser, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

II. 0,3487 g Substanz gaben 0,0449 g Natriumsulfat.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_2O_2Br_2Na\,(+3H_2O)$:
H_2O	10,60	—	10,50 pCt.
Na	—	4,20	4,50 »

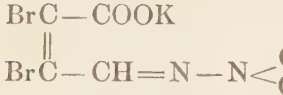
Nach dem Trocknen ist das Salz sehr hygroskopisch. Es verpufft lebhaft beim Erhitzen.

Recht merkwürdig sind seine Lösungsverhältnisse: Das krystallisierte Salz löst sich in Alkohol, Aether und siedendem Benzol! Aus Aether krystallisiert es in seidenglänzenden, flachen Nadeln. Aus der heissen Benzollösung scheidet es sich beim Erkalten in feinen, wasserfreien Prismen aus.

0,1379 g Substanz, aus Benzol krystallisiert, gaben
0,0192 g Natriumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_2O_2Br_2Na$:
Na 4,52	4,99 pCt.

Mucobrombenzylphenylhydrazonsaures Kalium,

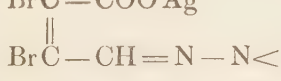


ist schwerer rein darzustellen; es zeigt die gleichen Lösungsverhältnisse wie das Natriumsalz und krystallisiert aus Benzol in glänzenden Blättchen.

0,4468 g Substanz gaben
0,0773 g Kaliumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_2O_2Br_2K$:
K 7,77	8,20 pCt.

Mucobrombenzylphenylhydrazonsaures Silber,



scheidet sich aus der neutralen Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Silbernitratlösung in gelben Flocken aus. Es ist in Wasser absolut unlöslich und enthält kein Krystallwasser.

0,2788 g Substanz gaben
0,0960 g Silberbromid.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_2O_2Br_2Ag$:
Ag	19,81	19,82 pCt.

Die Silberbestimmung wurde ausgeführt durch Erhitzen der Substanz im Rohre mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von einigen Körnchen Bromkalium.

Weitere Salze (vergl. die früher erwähnten Fällungen) wurden nicht analysiert.

Die Salze der alkalischen Erden sind ebenfalls in Benzol und Aether löslich, die der Schwermetalle kaum. Nur das Bleisalz ist in Benzol leicht löslich.

Um sicher zu sein, dass die Säure bei der Salzbildung keine Veränderung erlitten hatte (siehe unten), wurde aus den Alkalisalzen die Säure freigemacht. Sie zeigte wieder den Zersetzungspunkt 174° und erwies sich auch durch die Analyse als unverändert:

I. 0,2722 g Substanz gaben
0,4706 g Kohlendioxyd und
0,0868 g Wasser.

II. 0,2819 g Substanz gaben
0,2395 g Silberbromid.

III. 0,1294 g Substanz gaben
7,8 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 711,5 mm Barometerstand.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{17}H_{14}N_2O_2Br_2$:
C	47,15	—	—	46,58 pCt.
H	3,54	—	—	3,20 »
Br	—	36,18	—	36,53 »
N	—	—	6,57	6,39 »

Isomucobrombenzylphenylhydrazonsäure,

$$\begin{array}{l} BrC-COOH \\ \| \\ BrC-CH=N-N<\begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}, \end{array}$$

Durch mehrstündiges Kochen der Mucobrombenzylphenylhydrazonsäure in einer absolut-alkoholischen Lösung, unter Zusatz von 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erhält man beim Abkühlen der Lösung schöne, dunkelgelbe Nadeln, die nach dem Filtrieren, Auswaschen und Trocknen den Zersetzungspunkt 158°, der auch beim wiederholten Umkrystallisieren konstant bleibt, zeigen. Sie besitzen dieselbe Zusammensetzung wie die ursprüngliche Säure; die Verbindung soll demnach als »Isosäure« bezeichnet werden.

Die Substanz wurde zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert:

I. 0,2230 g Substanz gaben
0,3835 g Kohlendioxyd und
0,0715 g Wasser.

II. 0,2010 g Substanz gaben
0,1720 g Silberbromid.

III. 0,2275 g Substanz gaben
13,2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 766,1 mm Barometerstand.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{17}H_{14}N_2O_2Br_2$:
C	46,90	—	—	46,58 pCt.
H	3,56	—	—	3,20 »
Br	—	36,41	—	36,53 »
N	—	—	6,69	6,39 »

Diese Isosäure zeigt fast genau dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die ursprüngliche Säure. In Alkohol ist sie jedoch etwas leichter löslich.

Auch diese Isosäure liefert Salze, die beim Zersetzen mittels Mineralsäuren das Produkt vom Zersetzungspunkt 174° geben. Dieser Zersetzungspunkt bleibt auch nach mehrmaligen Umkrystallisationen der ausgefällten Säure konstant. Die Isosäure ist nach den früheren Erörterungen (S. 16 u. folg.) als stereomer mit der Ausgangssäure zu betrachten.

Die beiden Modifikationen lassen sich also in einander überführen: Die Ausgangssäure giebt mit konzentrierter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung gekocht die Isosäure; letztere wird durch Ueberführung in Alkalisalze und Zersetzung derselben in die Ausgangssäure zurückverwandelt.

Eine Untersuchung der beiden stereoisomeren Mucobrombenzylphenylhydrazonsäuren im Polarisationsmikroskop zeigte für die ursprüngliche Säure von Zersetzungspunkt 174° lange, dünne Prismen oder Nadeln, die eine gerade Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols erkennen liessen. Ausserdem wurde Dichroismus der Krystalle beobachtet. Im Licht, das parallel den Längsachsen der Krystalle schwingt, besitzen sie lichtgelbe Farbe, dagegen im Licht, das parallel den Querachsen schwingt, intensiv gelbe Farbe.

Bei der Isoverbindung. — Zersetzungspunkt 158° — wurden halbmondförmige, abgerundete Flächen beobachtet. Zuweilen waren die Bogen abgeplattet. Auch Zwillingsverwachsungen treten auf. Auch hier wurde eine gerade Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols beobachtet. — Der Dichroismus ist hier viel stärker wie bei der oben beschriebenen Verbindung. Im Licht, das parallel der Längsachse schwingt, sind die Kry-

stalle farblos, parallel der Querachse erscheinen sie intensiv gelb.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Mucobrombenzylphenylhydrazonsäure.

Nitrierungsprodukt I vom Schmelzpunkt 214°.

Trägt man Mucobrombenzylphenylhydrazonsäure in gekühlte, rauchende Salpetersäure (spez. Gew. = 1,52) ein, so löst sie sich unter heftiger Reaktion. Auf Wasserzusatz fallen gelbe Flocken aus, die sich aus Benzol umkrystallisieren lassen und dann schöne, lange, dünne Nadeln bilden. Letztere zeigen den Schmelzpunkt 214°.

Beim Einengen des wässrigen Filtrats wurden reichliche Mengen Oxalsäure gefunden.

Die Ausbeute an Nitrierungsprodukt betrug etwa 40 pCt. der theoretischen, variirt aber etwas nach den Bedingungen der Salpetersäureeinwirkung.

Die Analysensubstanz wurde aus Benzol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

I. 0,1720 g Substanz gaben
0,1697 g Kohlendioxyd und
0,0230 g Wasser.

II. 0,1785 g Substanz gaben
0,1785 g Kohlendioxyd und
0,0216 g Wasser.

III. 0,1905 g Substanz gaben
0,1092 g Silberbromid.

IV. 0,2245 g Subsanz gaben
28,5 ccm feuchten Stickstoff bei 18°,5 und
758,2 mm Barometerstand.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{15}H_7N_7O_{14}Br_2$:
C	26,91	27,27	—	—	26,92 pCt.
H	1,49	1,33	—	—	1,05 »
Br	—	—	24,38	—	23,92 »
N	—	—	—	14,65	14,65 »

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Bruttoformel $C_{15}H_7N_7O_{14}Br_2$ in genügender Weise. Eine einigermassen wahrscheinliche Konstitutionsformel lässt sich aber nicht aufstellen. Man kann aus obiger Formel ersehen, dass die Salpetersäure nicht allein nitrierend, sondern auch stark oxydierend gewirkt hat, indem sie aus dem Molekül des Ausgangskörpers,

$$(C_{17}H_{14}N_2O_2Br_2)$$

zwei Atome Kohlenstoff (in Form der gefundenen Oxalsäure) abgespalten hat.

Die Verbindung giebt mit Sodalösung eine stark rot gefärbte Lösung. Diese wurde zur Trockne verdunstet und dann ein Salz mittels Alkohol ausgezogen, das beim Verdunsten in prachtvollen, dunkelrot gefärbten Nädelchen krystallisierte.

Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, nicht aber in Benzol und Aether.

Nitrierungsprodukt II vom Schmelzpunkt 227°.

Ein zweites Nitroprodukt wurde folgendermassen erhalten:

Die Mucobrombenzylphenylhydrazonsäure wurde mit wenig roher Salpetersäure angerührt und dann unter Eiskühlung rauchende Salpetersäure bis zur Lösung zugefügt. Es schied sich bald eine gelbe, körnig kry-

stallinische Masse ab. Nach einiger Zeit wurde das ganze Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen, filtriert und getrocknet. Die Ausbeute aus 1,5 g betrug 1,7 g. Aus siedendem Benzol krystallisiert das Produkt in glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 227°, die in kalter Sodalösung kaum löslich sind. Sie lösen sich aber darin beim Erhitzen mit stark roter Farbe. In Ammoniak sind sie schon in der Kälte mit roter Farbe löslich.

Die Substanz wurde für die Analysen bei 100° getrocknet.

I. 0,1810 g Substanz gaben
0,1840 g Kohlendioxyd und
0,0236 g Wasser.

II. 0,1636 g Substanz gaben
0,1416 g Silberbromid.

III. 0,2100 g Substanz gaben
25,6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 698,5 mm Barometerstand.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{15}H_9N_6O_9Br_3$:
C	27,68	—	—	27,39 pCt.
H	1,45	—	—	1,37 »
Br	—	36,83	—	36,52 »
N	—	—	13,02	12,78 »

Auch für diesen Körper lässt sich keine Konstitutionsformel aufstellen. Die angegebene Bruttoformel enthält die gleiche Kohlenstoffatomzahl wie sie für das vorhergehende Nitroprodukt angenommen wurde. Auffallend ist dabei das Vorhandensein von drei Bromatomen. Erinnert man sich an die Fähigkeit der Schwe-

felsäure bei der Einwirkung auf gewisse Bromverbindungen Bromatome aus einem Molekül abzuspalten und in ein anderes zu übertragen [1]), so erscheint auch bei der Salpetersäure ein gleiches Verhalten möglich.

Einwirkung von Brom auf Mucobrombenzylphenylhydrazonsäure,

$$\begin{array}{l} BrC - COOH \\ \| \\ BrC - CH = N - N < \begin{matrix} CH\,Br\,C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{array}.$$

Kocht man die in Benzol gelöste Mucobrombenzylphenylhydrazonsäure mit einem geringen Ueberschuss von Brom, so scheidet sich allmählich unter Entwickelung von Bromwasserstoff ein in Benzol unlösliches Produkt ab, das den Zersetzungspunkt 190° zeigt. Es ist in Wasser, Aceton und Benzol so gut wie unlöslich, löslich aber, wenn auch schwer in siedendem Alkohol und siedendem Toluol. Aus letzterem krystallisiert es in schönen gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 194°.

Die Analysensubstanz wurde bei 100° bis zu Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,1750 g Substanz gaben
0,2575 g Kohlendioxyd und
0,0465 g Wasser.

II. 0,1890 g Substanz gaben
0,2065 g Silberbromid.

III. 0,1683 g Substanz gaben
8,5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und
712 mm Barometerstand.

[1]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 2, vergl. Ber. d. D. chem. Ges. 14, 1205.

	Gefunden: I.	II.	III.	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_2O_2Br_3$:
C	40,12	—	—	39,67 pCt.
H	2,95	—	—	2,52 »
Br	—	46,50	—	46,42 »
N	—	—	5,48	5,42 »

Demnach ist beim Bromieren ein Atom Brom eingetreten, vielleicht unter Bildung der Verbindung von der Formel

$$\begin{array}{l} BrC-COOH \\ \| \\ BrC-CH=N-N<\begin{matrix} CHBrC_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}. \end{array}$$

Monobrom-Mucobrombenzylphenylhydrazonsaures Natrium,

$$\begin{array}{l} BrC-COONa \\ \| \\ BrC-CH=N-N<\begin{matrix} CHBrC_6H_5, \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{array}$$

Beim Behandeln der obigen bromierten Säure mit Sodalösung erhält man ein Natriumsalz, das im Gegensatz zu dem der nicht bromierten Säure, intensiv gelb gefärbt ist. In reinem Wasser löst es sich wenig und scheidet sich aus der heissen Lösung in gelben, langen Nadeln ab. Dieselben besitzen kein Krystallwasser.

Analyse:

0,2600 g Substanz gaben

0,0360 g Natriumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O_2Br_3Na$:
Na	4,48	4,26 pCt.

Kondensation von Mucochlorsäure mit α-Benzylphenylhydrazin.

Mucochlorbenzylphenylhydrazonsäure,

$$\begin{array}{l} ClC-COOH \\ \| \\ ClC-CH=N-N<\begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{array}.$$

Mischt man Mucochlorsäure in alkoholischer Lösung mit der ebenfalls gelösten äquimolekularen Menge Benzylphenylhydrazin und erwärmt, so erstarrt die Masse unter intensiver Gelbfärbung bald, und es scheidet sich die Hydrazonsäure ab, die, abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert, lange, feine, gelbe Nadeln bildet. Dieselben zeigen den Zersetzungspunkt 184°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 90° getrocknet.

I. 0,2971 g Substanz gaben
0,8546 g Kohlendioxyd und
0,1518 g Wasser.

II. 0,2140 g Substanz gaben
0,1788 g Silberchlorid.

III. 0,2304 g Substanz gaben
17,9 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und
748,8 mm Barometerstand.

	Gefunden: I.	II.	III.	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2Cl_2$:
C	58,67	—	—	58,46 pCt.
H	4,25	—	—	4,01 »
Cl	—	20,64	—	20,34 »
N	—	—	8,31	8,02 »

Es ist also auch hier eine Kondensation vor sich gegangen im Sinne der Gleichung:

$C_4H_2O_3Cl_2 + C_{13}H_{14}N_2 = C_{17}H_{14}N_2O_2Cl_2 + H_2O$,

d. h. die Mucochlorsäure verhält sich gegenüber Benzylphenylhydrazin wie ihr Bromanalogon.

Die Mucochlorbenzylphenylhydrazonsäure ist löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Aceton, schwerer löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und wässrigen Säuren.

Mucochlorbenzylphenylhydrazonsaures Natrium,

$$\begin{matrix} ClC-COONa \\ \| \\ ClC-CH=N-N< \end{matrix}^{CH_2C_6H_5}_{C_6H_5} + 5H_2O\text{'}$$

erhalten durch Verreiben der Säure mit Sodalösung und Umkrystallisieren des entstandenen schwer löslichen Salzes aus Wasser, bildet schöne, gelbliche Blättchen, die mit 5 Molekülen Wasser krystallisieren.

I. 0,3115 g Substanz gaben bei 100° bis zu Gewichtskonstanz getrocknet
0,0624 g Wasser ab.

II. 0,1132 g Substanz gaben
0,0184 g Natriumsulfat.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{13}N_2O_2Cl_2Na + 5H_2O$:
H_2O	20,03	—	19,54 pCt.
Na	—	5,30	5,64 »

Die (neutrale) Lösung des Salzes in Wasser giebt folgende Metallsalzfällungen:

Baryum und Calciumsalze .	gelb
Ferrisalz	braun
Silber, Blei	hellgelb
Kupfer	schmutzig gelb
Soda oder Kalilösung . . .	hellgelb.

Die meisten dieser Salze zeigen wie die der entsprechenden Bromverbindung die eigentümliche Löslichkeit in Aether und Benzol — lassen sich z. B. nach dem Fällen mit diesen Lösungsmitteln ausschütteln!

Analysiert wurde noch das

Mucochlorbenzylphenylhydrazonsaure Baryum.

Es wurde durch Kochen mit Barytwasser erhalten (als kleine gelbe Nädelchen) und ist in Wasser so gut wie unlöslich.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{17}H_{13}N_2O_2Cl_2)_2Ba$:
Ba	18,38	18,00 pCt.

Wenn aus den Salzen die Säure in Freiheit gesetzt wird, findet man denselben Zersetzungspunkt, wie für die ursprüngliche Säure: 184°.

Durch mehrstündiges Kochen der Mucochlorbenzylphenylhydrazonsäure mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure verändert sich dieselbe, indem die Nadeln, welche sich beim Erkalten der Lösung ausscheiden, jetzt den Zersetzungspunkt 148° zeigen. Bei wiederholtem Umkrystallisieren dieser Nadeln aus Alkohol steigt der Zersetzungspunkt allmählich, um endlich bei 184° konstant zu bleiben. Denselben Zersetzungspunkt erreicht man sofort, wenn man die anfangs auskrystallisierten Nadeln längere Zeit mit Alkohol kocht. Die Analysen des bei 80° getrockneten Rohproduktes ergeben weder die Zusammensetzung der Mucochlor-

benzylphenylhydrazonsäure, noch lassen sie sich überhaupt in irgend einer plausiblen Weise deuten.

I. 0,2280 g Substanz gaben
0,4415 g Kohlendioxyd und
0,0870 g Wasser.

II. 0,1761 g Substanz gaben
0,1045 g Silberchlorid.

III. 0,1450 g Substanz gaben
10,0 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und
721 mm Barometerstand.

Gefunden:

	I.	II.	III.	
C	52,85	—	—	pCt
H	4,27	—	—	»
Cl	—	14,68	—	»
N	—	—	7,53	»

Kondensation von Mucobromsäure mit α-Benzoylphenylhydrazin.

Mucobrombenzoylphenylhydrazonsäure,

$$\begin{array}{l} BrC-COOH \\ \quad\;\; \| \\ BrC-CH=N-N<\begin{matrix}CO\,C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix} + C_2H_5OH. \end{array}$$

Bei der Einwirkung von Benzoylphenylhydrazin auf Mucobromsäure ist darauf zu achten, dass man mit konzentrierten Lösungen arbeitet, da sonst leicht Verschmierungen eintreten, welche die Isolierung reiner Substanzen unmöglich machen. Molekulare Mengen der Komponenten werden also in möglichst wenig Alkohol gelöst, zusammengegossen und erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu schönen, weissen Krystallen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man grosse,

wasserklare Prismen, die bei 172° unter Zersetzung schmelzen. Die Zersetzung ist jedoch hier viel weniger stürmisch als bei den früher beschriebenen Verbindungen. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallalkohol.

I. 0,4335 g Substanz gaben bei 80° bis zu Gewichtskonstanz getrocknet
0,0410 g Alkohol ab.

II. 0,1932 g gaben
10,2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 744,4 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{12}N_2O_3Br_2 + C_2H_5OH$:
C_2H_5OH	9,46	—	9,22 pCt.
N	—	5,88	5,63 »

Die getrocknete — alkoholfreie — Substanz lieferte folgende analytische Daten

I. 0,3425 g Substanz gaben
0,5699 g Kohlendioxyd und
0,0840 g Wasser.

II. 0,3155 g Substanz gaben
0,2602 g Silberbromid.

III. 0,2359 g Substanz gaben
14,2 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 762 mm Barometerstand.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{17}H_{12}N_2O_3Br_2$:
C	45,38	—	—	45,13 pCt.
H	2,72	—	—	2,66 »
Br	—	35,09	—	35,38 »
N	—	—	6,80	6,20 »

Das vorliegende Kondensationsprodukt ist also unzweifelhaft im Sinne der Gleichung:

$C_4H_2Br_2O_3 + C_{13}H_{12}ON_2 = C_{17}H_{12}N_2O_3Br_2 + H_2O$

entstanden.

Die gebildete Mucobrombenzoylphenylhydrazonsäure ist, abweichend von der vorher beschriebenen Benzylverbindung, farblos, krystallisiert mit Alkohol und zersetzt sich viel weniger beim Schmelzen.

Sie ist leicht löslich in Ammoniak, Soda- oder Natriumbikarbonat-Lösung und Alkalilaugen. Im übrigen zeigt sie grössere Löslichkeit gegenüber den meisten Solventien Unlöslich ist sie nur in Wasser und wässrigen Säuren.

Bistrzycki und Herbst[1]) haben darauf aufmerksam gemacht, dass gerade dieser Hydrazonsäure eine besondere Bedeutung bezüglich der Konstitution der Mucobromsäure zukommt.

Hill und Cornelison[2]) betrachten nämlich neuerdings die letztere nicht mehr als wahre Aldehydsäure (I), sondern als ein Oxylacton (II)

I. $\begin{matrix} CBr-COOH \\ \| \\ CBr-CHO \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CBr-CO- \\ \| \\ CBr-CHOH \end{matrix}\!\!>\!O.$

Die gewöhnlichen Aldehydreagentien (Hydroxylamin, Hydrazin, Phenylhydrazin, Benzhydrazid, Semicarbazid), welche auf die Mucobromsäure reagieren, sind nun alle mehr oder minder starke Basen, sodass die Verteidiger der Lactonformel die Einwirkung dieser Reagentien allenfalls als eine Sprengung des Lacton-

[1]) C. Herbst, Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz 1901.
[2]) Chem. Centralblatt 1894, I, 859.

ringes (ähnlich wie durch Alkalien) mit darauf folgender Wasserabspaltung auffassen konnten. Das Benzoylphenylhydrazin ist aber ganz neutral. Wenn es trotzdem auf Mucobromsäure unter Bildung einer ausgesprochenen Hydrazonsäure einwirkt, so liefert die Entstehung der letzteren ein starkes Argument zu Gunsten der Formel I.

Mucobrombenzoylphenylhydrazonsaures Natrium,

$$\begin{array}{l} BrC-COONa \\ \| \\ BrC-CH=N-N<\begin{matrix} CO\,C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{array}.$$

Da das Natriumsalz der eben beschriebenen Säure sich als im Wasser leicht löslich erwies, wurde es in der Art dargestellt, dass die Säure mit einer ungenügenden Menge Sodalösung verrieben und die neutrale Lösung vom Ueberschuss der Säure durch Filtrieren getrennt und in Vakuumexsikkator eingedunstet wurde. Es hinterblieben weisse, strahlige Nadeln.

0,3150 g Substanz gaben
0,0470 g Natriumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{11}N_2O_3Br_2Na$:
Na	4,86	4,85 pCt.

Das so dargestellte Salz ist sehr hygroskopisch.

Seine wässrige Lösung giebt mit Kupferacetat, Quecksilberchlorid, Baryumchlorid etc. keine Fällung, dagegen mit Eisenchlorid eine gelblich-weisse Fällung, mit Silbernitrat und Bleiacetat eine weisse Fällung.

Das Natriumsalz ist in Benzol und Aether kaum löslich.

Beim Ansäuern fällt aus den Salzen die ursprüngliche Säure aus. (Zersetzungspunkt 172°.)

Uebergang der Mucobrombenzoylphenylhydrazonsäure in Phenyldibrompyridazon.

Um auch hier vielleicht eine Isoverbindung zu erhalten, wurde die Mucobrombenzoylphenylhydrazonsäure in absolut alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich glänzende Nadeln oder Prismen aus, die bei 145° schmolzen und nicht mehr von Sodalösung aufgenommen wurden. Diese Eigenschaften im Verein mit der Analyse der Verbindung:

0,1135 g Substanz gaben
0,1290 g Silberbromid.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_6Br_2N_2O$:
Br	48,37	48,48 pCt.,

lassen keinen Zweifel darüber übrig, dass hier das von Bistrzycki und Simonis[1]) aus Mucobromsäure und Phenylhydrazin erhaltene Phenyldibrompyridazon:

$$\begin{matrix} BrC-CO-N-C_6H_5 \\ \| \qquad\quad | \\ BrC-CH=N \end{matrix},$$

entstanden ist, indem aus dem Benzoylhydrazon Benzoësäure ausgetreten ist im Sinne der Gleichung:

$$C_{17}H_{12}N_2O_3Br_2 = C_6H_5COOH + C_{10}H_6Br_2N_2O.$$

Ein direkter Vergleich der so gebildeten Substanz mit dem Phenyldibrompyridazon der genannten Autoren ergab völlige Identität.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 32, 534.

Kondensation von Mucochlorsäure mit α-Benzoylphenylhydrazin.

Mucochlorbenzoylphenylhydrazonsäure,

$$\begin{matrix} ClC-COOH \\ \| \\ ClC-CH=N-N< \end{matrix}^{CO\,C_6H_5}_{C_6H_5} + C_2H_5OH.$$

Die Darstellung dieser Verbindung geschah auf die gleiche Weise, wie sie für die Mucobromsäureverbindung genauer angegeben worden ist. Die aus Alkohol umkrystallisierten, wasserklaren Prismen zeigen den Zersetzungspunkt 177° und krystallisieren ebenfalls mit einem Molekül Alkohol, das sie bei 80° verlieren.

Analyse der alkoholhaltigen Substanz:

0,6934 g Substanz gaben bei 80° getrocknet 0,0795 g Alkohol ab.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2Cl_2O_3 + C_2H_5OH$:
C_2H_5OH	11,47	11,25 pCt.

Die getrocknete Substanz lieferte folgende analytische Daten:

I. 0,3020 g Substanz gaben
0,6250 g Kohlendioxyd und
0,1022 g Wasser.

II. 0,2412 g Substanz gaben
0,1855 g Silberchlorid.

III. 0,1061 g Substanz gaben
7,7 ccm feuchten Stickstoff bei 23,5°
und
759 mm Barometerstand.

	Gefunden: I.	II.	III.	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O_3Cl_2$:
C	56,44	—	—	56,20 pCt.
H	3,76	—	—	3,31 »
Cl	—	19,05	—	19,55 »
N	—	—	8,18	7,72 »

Die Mucochlorbenzoylphenylhydrazonsäure stimmt mit ihrem Bromanalogon in den Löslichkeitsverhältnissen überein. Bei der Einwirkung von Sodalösung, ja selbst von Natriumbikarbonatlösung löst sie sich leicht unter Bildung eines Natriumsalzes.

Mucochlorbenzoylphenylhydrazonsaures Natrium,

$$\begin{array}{l} ClC-COONa \\ \| \\ ClC-CH=N-N<\begin{matrix} COC_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{array},$$

wurde dargestellt durch Lösen der Säure in einer ungenügenden Menge Sodalösung und Abdunsten der neutralen Lösung im Vakuumexsiccator. Es hinterbleiben wasserfreie, weisse Prismen, die an der Luft zerfliesslich sind.

0,1270 g Substanz gaben
0,0240 g Natriumsulfat.

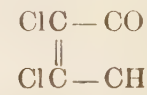
Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{11}N_2O_3Cl_2Na$:
Na 6,13	6,00 pCt.

Das Salz ist in Benzol und Aether kaum löslich.

Die neutrale wässrige Lösung des Salzes giebt mit Silber-, Blei- und Eisen-Salzen Fällungen.

Beim Ansäuern fällt dieselbe Säure (Z.-P. 177°) wieder heraus, aus der das Salz dargestellt war.

Phenyldichlorpyridazon,



Bei dem Versuche, aus der Mucochlorbenzoylphenylhydrazonsäure durch die früher beschriebene Reaktion (Kochen in absolut alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure) eine Isosäure darzustellen, kommt man auch hier zu einer in Sodalösung und Alkalilaugen unlöslichen Verbindung, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol sich in kleinen, glänzenden, zu Aggregaten vereinigten Nädelchen vom Schmelzpunkt 160° abscheidet.

Die Analysensubstanz wurde bei 90° getrocknet.

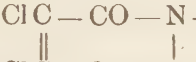
I. 0,2180 g Substanz gaben
0,4015 g Kohlendioxyd
0,0580 g Wasser.

II. 0,1940 g Substanz gaben
0,2280 g Silberchlorid.

III. 0,1740 g Substanz gaben
19,2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 711 mm Barometerstand.

	Gefunden: I.	II.	III.	Berechnet für $C_{10}H_6Cl_2N_2O$:
C	50,23	—	—	49,79 pCt.
H	2,95	—	—	2,49 »
Cl	—	29,54	—	29,46 »
N	—	—	11,96	11,62 »

Demnach ist auch hier die Benzoylgruppe abgespalten worden und ein Produkt entstanden, das offenbar als Phenyldichlorpyridazon,



aufzufassen ist.

Dieselbe Verbindung entsteht, wie ein besonderer Versuch lehrte, aus Mucochlorsäure und Phenylhydrazin unter den für die Darstellung des Phenyldibrompyridazons von Bistrzycki und Simonis[1]) angegebenen Bedingungen.

Das Dichlorprodukt ist in Aether und in Benzol sehr leicht löslich, leicht auch in Alkohol und Eisessig beim Erhitzen. In Ligroïn ist es schwer, in Wasser, Alkalien und wässrigen Säuren garnicht löslich.

Kondensation von Phenoxymucobromsäure mit α-Benzylphenylhydrazin.

Phenoxymucobrombenzylphenylhydrazonsäure,

Die alkoholischen Lösungen der beiden Komponenten (äquimolekulare Mengen) werden zusammengegossen und vorsichtig erwärmt. (Bei zu starkem und zu langem Erhitzen wurde Kohlensäureabspaltung und Bildung einer anderen Verbindung beobachtet, die nicht mehr sauer war.) Die Ausscheidung des Reaktionsproduktes findet fast momentan statt unter beträchtlicher

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 32, 534.

Wärmeentwicklung. Es besteht aus hellgelben, sehr voluminösen Nadeln, die aus viel Alkohol umkrystallisiert werden können und den Zersetzungspunkt 184° besitzen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0,2790 g Substanz gaben
0,6230 g Kohlendioxyd und
0,1205 g Wasser.

II. 0,2287 g Substanz gaben
0,0994 g Silberbromid.

III. 0,1947 g Substanz gaben
0,0837 g Silberbromid.

IV. 0,2492 g Substanz gaben
14,3 ccm feuchten Stickstoff bei 27° und
759,7 mm Barometerstand.

V. 0,2712 g Substanz gaben
15,6 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und
755,8 mm Barometerstand.

	Gefunden:					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{23}H_{19}N_2O_3Br$:
C	60,90	—	—	—	—	61,19 pCt.
H	4,83	—	—	—	—	4,22 »
Br	—	18,48	18,29	—	—	18,39 »
N	—	—	—	6,37	6,42	6,21 »

Die Hydrazonbildung ist also auch hier in normaler Weise unter Austritt von Wasser vor sich gegangen:

$$C_{10}H_7O_4Br + C_{13}H_{14}N_2 = C_{23}H_{19}N_2O_3Br + H_2O.$$

Beim Kochen mit etwas Schwefelsäure in alkoholischer Lösung wird die Substanz unter Abspaltung von Phenol zersetzt.

Kondensation von Phenoxymucobromsäure mit α-Benzoylphenylhydrazin.

Phenoxymucobrombenzoylphenylhydrazonsäure,

$$C_6H_5OC-COOH$$
$$\|$$
$$BrC-CH=N-N<\begin{matrix}CO\,C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}+C_2H_5OH.$$

Die Kondensation zwischen Phenoxymucobromsäure und Benzoylphenylhydrazin tritt fast ebenso leicht ein wie bei der analogen Benzylverbindung, und man braucht hier keine Verschmierungen zu befürchten, wie sie bei den anderen Benzoylverbindungen leicht vorkommen.

Die Phenoxymucobrombenzoylphenylhydrazonsäure bildet schöne, weisse Nadeln, die — wie die oben bereits beschriebenen Benzoylverbindungen — mit einem Molekül Alkohol krystallisieren. Sie zersetzen sich bei 165°.

Die alkoholhaltige Substanz lieferte an der Luft getrocknet folgende Analysenzahlen:

I. 0,3010 g Substanz gaben bei 80° erhitzt
0,0265 g Alkohol ab.
II. 0,1200 g Substanz gaben
0,0446 g Silberbromid.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{23}H_{17}N_2O_4Br+C_2H_5OH$:
C_2H_5OH	8,80	—	9,00 pCt.
Br	—	15,75	15,66 »

Die Analysen der bei 80° getrockneten, alkoholfreien Substanz führten zu folgenden Daten:

I. 0,2520 g Substanz gaben
0,5500 g Kohlendioxyd und
0,0940 g Wasser.

II. 0,2344 g Substanz gaben
12,9 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und
753,7 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{23}H_{17}N_2O_4Br$
C	59,52	—	59,36 pCt.
H	4,13	—	3,66 »
N	—	6,27	6,02 »

Die Verbindung ist also wie zu erwarten war nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7O_4Br + C_{13}H_{12}ON_2 = C_{23}H_{17}N_2O_4Br + H_2O$$

entstanden.

Sie ist farblos, löst sich leicht in Alkalien und Sodalösung, ferner in Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether.

Auch hier gelingt es nicht, eine stereomere Säure darzustellen, sondern man bekommt bei dem Versuche eine stark nach Phenol riechende Schmiere.

Phenoxymucobrombenzoylphenylhydrazonsaures Natrium,

$$C_6H_5O-C-COONa$$
$$\|$$
$$Br-C-CH=N-N<\begin{matrix}COC_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Als wasserlösliches Salz durch Neutralisieren der Säure mit einer ungenügenden Menge Sodalösung und Eindunsten der neutralen Lösung im Vacuum erhalten. Es bildet in trockenem Zustande farblose, derbe Prismen oder Kuben, die sehr hygroskopisch sind. Das Salz enthält Wasser, eine genaue Bestimmung ist aber nicht möglich, weil es so hygroskopisch ist.

Analyse:

0,2735 g Substanz gaben
0,0400 g Natriumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{16}N_2O_3BrNa$:
Na	4,75	4,75 pCt

Das Salz ist in Benzol und Aether leicht löslich. Es krystallisiert sehr schön aus einer heissen Benzollösung in wasserfreien Nadeln.

Die neutrale wässrige Lösung wird von Chlorbaryum und Quecksilberchlorid nicht gefällt, jedoch von

Eisenchlorid — braun,
Silbernitrat — weiss,
Kupferacetat — weiss-bläulich,
Bleiacetat weiss.

Auf Salzsäurezusatz fällt die Säure wieder aus mit unverändertem Zersetzungspunkt (165°).

Kondensation von Mucobromsäure mit *as*-Diphenylhydrazin.

Mucobromdiphenylhydrazonsäure,

$$\begin{array}{l} BrC-COOH \\ \| \\ BrC-CH=N-N<\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5\end{matrix} \end{array}.$$

as-Diphenylhydrazinchlorhydrat wirkt in verdünnter alkoholischer Lösung mit Leichtigkeit auf Mucobromsäure ein unter Bildung des Hydrazons. Dasselbe zeichnet sich durch ein hervorragendes Krystallisationsvermögen aus. Aus einer langsam verdunstenden, alkoholischen Lösung scheidet es sich in grossen Prismen aus, die Dichroismus zeigen, indem sie violett und gelb — pulverisirt gelb — sind. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei 164°.

Die Verbindung giebt mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive, tief blaue, unbeständige Färbung.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 80° getrocknet.

I. 0,3255 g Substanz gaben
0,5432 g Kohlendioxyd und
0,0920 g Wasser.

II. 0,2940 g Substanz gaben
0,2566 g Silberbromid.

III. 0,2210 g Substanz gaben
12,9 g feuchten Stickstoff bei 21° und
756,6 mm Barometerstand.

	Gefunden: I.	II.	III.	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2Br_2O_2$:
C	45,51	—	—	45,29 pCt.
H	3,14	—	—	2,84 »
Br	—	37,11	—	37,74 »
N	—	—	6,73	6,60 »

Die Analysenzahlen entsprechen dem erwarteten Mucobromdiphenylhydrazon,

$$\begin{array}{l} BrC-COOH \\ \| \\ BrC-CH=N-N<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} \end{array}.$$

Dasselbe löst sich mit gelber Farbe in Aether, Aceton, heissem Benzol und Alkohol.

In Sodalösung und wässrigem Ammoniak löst es sich zu fast farblosen Lösungen, die mit Salzsäure übersättigt, tief gelbe Fällungen der ursprünglichen Säure geben.

Mucobromdiphenylhydrazonsaures Natrium,

$$\begin{array}{l} BrC-COONa \\ \| \\ BrC-CH=N-N<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} \end{array},$$

wurde erhalten durch Eindunsten einer neutralen Lösung der Säure in wässriger Soda im Vakuum.

Es bildet schwach gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die auch in Benzol und Aether löslich sind.

Analyse:

I. 0,2480 g Substanz gaben
0,0400 g Natriumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{11}N_2O_2Br_2Na$:
Na	5,23	5,16 pCt.

Isomucobromdiphenylhydrazonsäure,

$$\begin{array}{l} BrC-COOH \\ \quad\| \\ BrC-CH=N-N(C_6H_5)_2 \end{array}$$

Um die Isoverbindung darzustellen, wurde die Mucobromdiphenylhydrazonsäure mit Alkohol und 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure einige Stunden unter Rückfluss gekocht.

Die nun sich ausscheidende Substanz zeigt den Zersetzungspunkt 112° und färbt konzentrierte Schwefelsäure nicht mehr blau, sondern vorübergehend braun. Eine Veränderung hat also stattgefunden.

Die Verbindung krystallisiert in feinen gelben Nädelchen, die dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die ursprüngliche Säure besitzen.

Für die Analysen wurde die Substanz erst im Vakuum, dann bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,2165 g Substanz gaben
0,3610 g Kohlendioxyd und
0,0630 g Wasser.

II. 0,2125 g Substanz gaben
0,1890 g Bromsilber.

III. 0,2110 g Substanz gaben
13,0 ccm feuchten Stickstoff bei 17,5° und
712 mm Barometerstand.

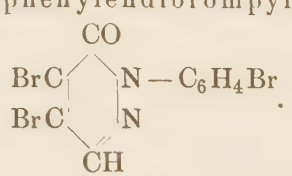
	Gefunden: I.	II.	III.	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2Br_2$
C	45,47	—	—	45,29 pCt.
H	3,23	—	—	2,84 »
Br	—	37,85	—	37,74 »
N	—	—	6,75	6,60 »

Die Verbindung besitzt also die Zusammensetzung der Mucobromdiphenylhydrazonsäure, weshalb sie als »Isosäure« bezeichnet werden mag.

Auch diese Isosäure löst sich leicht in Sodalösung. Beim Ansäuern der gebildeten Salzlösung fällt aber die Säure vom Zersetzungspunkt 164° aus. Die letztere Säure erhält man auch, wenn man die Isosäure aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Löst man dagegen die Isosäure in einem etwas Schwefelsäure enthaltenden Alkohol und setzt dann Wasser hinzu, so krystallisiert die Isosäure mit (fast) unverändertem Schmelzpunkt wieder aus. Also können auch hier die beiden Isomeren in einander übergeführt werden.

Kondensation von Mucobromsäure mit *p*-Bromphenylhydrazin.

p-Bromphenylendibrompyridazon,



Um festzustellen, ob vielleicht im Kern substituierte Phenylhydrazine gleichfalls die Neigung zur Bildung

der freien Hydrazonsäuren besässen, wurde das leicht erhältliche (bezw. käufliche) *p*-Bromphenylhydrazin in den Kreis der Untersuchung gezogen und seine Reaktion auf Mucobromsäure studiert. Es zeigte sich jedoch, dass auch bei diesem bromsubstituierten Hydrazin die Bildung des Anhydrides schon bei der Darstellung des Hydrazons eintritt.

Molekulare Mengen *p*-Bromphenylhydrazin und Mucobromsäure wurden in alkoholischer Lösung zusammengegossen. Die sich ausscheidenden Nadeln liessen sich schon in ihrem Aeusseren als nicht einheitlich erkennen. Sie wurden deshalb in der von Bistrzycki und Simonis vorgeschriebenen Weise mit Acetanhydrid gekocht und lieferten dann auf Wasserzusatz ein einheitliches Produkt, das aus Alkohol in langen, schwach gelblichen Nadeln krystallisierte. Letztere schmolzen bei 177°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 80° getrocknet.

I. 0,2110 g Substanz gaben
0,2286 g Kohlendioxyd und
0,0323 g Wasser.

II. 0,1370 g Substanz gaben
0,1880 g Silberbromid.

III. 0,1705 g Substanz gaben
10,3 ccm feuchten Stickstoff bei 20,5° und
750,4 mm Barometerstand.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{10}H_5Br_3N_2O$:
C	29,55	—	—	29,34 pCt.
H	1,69	—	—	1,23 »
Br	—	58,40	—	58,67 »
N	—	—	6,84	6,84 »

Die Verbindung ist in Alkalien, Wasser, wässrigen Säuren und Ligroïn unlöslich. Sie ist in Benzol und Aether sehr leicht löslich; in Eisessig löst sie sich beim Erhitzen leicht, in heissem Alkohol ziemlich schwer.

Kondensation von Opiansäure mit *α*-Benzylphenylhydrazin.

Opianbenzylphenylhydrazonsäure,

2 g Opiansäure, in wenig Alkohol gelöst, wurden mit 2 g (d. i. die molekulare Menge) *as*-Benzylphenylhydrazin, ebenfalls in Alkohol gelöst, zum Sieden erhitzt. Nach einigem Stehen schieden sich aus dem erkalteten Gemisch weisse Krystalle ab, welche die ganze Masse zum Erstarren brachte. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet das Reaktionsprodukt schöne, weisse, strahlig angeordnete, glänzende, flache Prismen vom Schmelzpunkt 124°.

Die Ausbeute war fast quantitativ (3,7 g).

Die bei 80° getrocknete Substanz lieferte folgende Analysenzahlen:

I. 0,2100 g Substanz gaben
0,5500 g Kohlendioxyd und
0,1120 g Wasser.

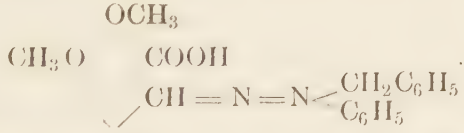
II. 0,2750 g Substanz gaben
18,3 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und
704 mm Barometerstand.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2O_4$:
C	71,43	—	71,13 pCt.
H	5,93	—	5,65 »
N	—	7,14	7,18 »

Es hat also auch hier ein Molekül Opiansäure mit einem Molekül Benzylphenylhydrazin unter Austritt von einem Molekül Wasser reagiert im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}O_5 + C_{13}H_{14}N_2 = C_{23}H_{22}N_2O_4 + H_2O.$$

Der Säurecharakter der Verbindung wird durch die leichte Löslichkeit in Sodalösung bewiesen. Die Verbindung besitzt also die Konstitutionsformel

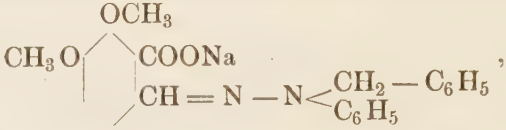


Diese Hydrazonsäure ist in heissem Alkohol, heissem Benzol und Methylalkohol leicht löslich, in heissem Toluol etwas schwerer, in Aether und Ligroin, sowie in Wasser und wässrigen Säuren unlöslich. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und in rauchender Salpetersäure mit erst violettblauer, dann brauner Farbe.

Ein Versuch, auch diese Hydrazonsäure durch die früher beschriebene Reaktion (Kochen in absolut alkoholischer Lösung mit 3 Tropfen Schwefelsäure in ein Stereoisomeres umzuwandeln, ergab zwar ein Produkt von niedrigerem Schmelzpunkt (108°), aber da sich letzteres deutlich als etwas verschmiert erwies, und beim Umkrystallisieren wieder die ursprüngliche Säure vom

Schmelzpunkt 124° lieferte, kann nicht behauptet werden, dass eine sterische Umlagerung stattgefunden hatte.

Opianbenzylphenylhydrazonsaures Natrium,



wurde erhalten durch schwaches Erhitzen der Säure mit Sodalösung. Die Säure löst sich sehr leicht auf und bald krystallisiren kleine, weisse Nadeln des Salzes aus, die durch Umkrystallisation als glänzende Blättchen erhalten wurden. Dieselben sind in Benzol löslich, in Aether aber nicht. Die Krystalle sind hygroskopisch.

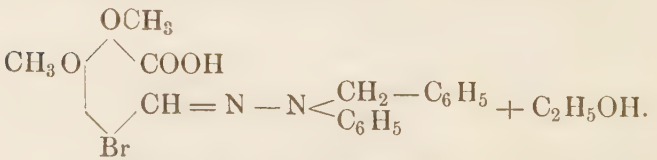
0,1060 g Substanz gaben
0,0170 g Natriumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{21}N_2O_4Na$:
Na	5,20	5,58 pCt.

Beim Ansäuern fällt dieselbe Säure aus.

Kondensation von Bromopiansäure mit α-Benzylphenylhydrazin.

Bromopianbenzylphenylhydrazonsäure,



Die Darstellung dieser Verbindung geschieht ganz analog wie bei der entsprechenden Opianverbindung. Die aus Alkohol umkrystallisierten, grossen, wasserklaren Prismen zeigen den Schmelzpunkt 162° und kry-

stallisieren mit einem Molekül Krystallalkohol, das sie bei 80° verlieren. Die Ausbeute war auch hier fast quantitativ.

Die Analysen der alkoholhaltigen Substanz ergaben:

0,3925 g Substanz gaben bei 80°
0,0351 g Alkohol ab.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{21}N_2O_4Br + C_2H_5OH$
C_2H_5OH	8,95	8,93 pCt.

Analysen der bei 80° getrockneten Substanz ergaben:

I. 0,1871 g Substanz gaben
0,4038 g Kohlendioxyd und
0,0815 g Wasser.

II. 0,1671 g Substanz gaben
0,0670 g Silberbromid.

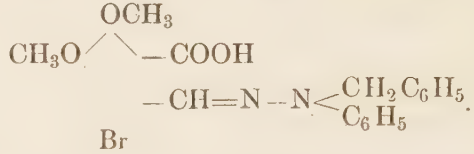
III. 0,1847 g Substanz gaben
10,8 ccm feuchten Stickstoff bei 16,5°, und
719 mm Barometerstand.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{23}H_{21}N_2O_4Br$:
	I.	II.	III.	
C	58,87	—	—	58,85 pCt.
H	4,86	—	—	4,49 »
Br	—	17,06	—	17,06 »
N	—	—	6,44	5,98 »

Die Hydrazonbildung ist also auch hier in normaler Weise vor sich gegangen unter Austritt von Wasser:

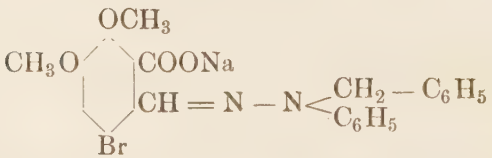
$$C_{10}H_9O_5Br + C_{13}H_{11}N_2 = C_{23}H_{21}N_2O_4Br + H_2O.$$

Der Säurecharakter der Verbindung erhellt aus der leichten Löslichkeit in Alkalikarbonatlösung. Die Verbindung besitzt also die Konstitutionsformel



Sie ist in Aether löslich, ferner beim Erhitzen in Alkohol, Benzol und Methylalkohol. In Ligroïn sowie in Wasser und wässrigen Säuren ist sie unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber, in rauchender Salpetersäure mit violetter Farbe.

Bromopianbenzylphenylhydrazonsaures Natrium,



wurde dargestellt durch schwaches Erwärmen der Säure mit Sodalösung. Die sich bald ausscheidenden, weissen Nadeln, die in Benzol und Aether unlöslich sind, gaben folgende Analysenzahlen:

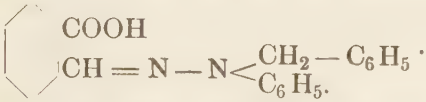
0,3000 g Substanz gaben
0,0430 g Natriumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{20}N_2O_4BrNa$:
Na	4,64	4,69 pCt.

Mit Säuren versetzt fällt aus der Lösung des Salzes die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 162° aus.

Kondensation von Phtalaldehydsäure mit α-Benzylphenylhydrazin.

Phtalaldehydbenzylphenylhydrazonsäure,



Die Darstellung dieser Verbindung entspricht ganz derjenigen des analogen Opiansäurederivates.

Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet der Körper schwach gelb gefärbte, zu Büscheln vereinigte, mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 208°.

Die Ausbeute ist auch hier quantitativ.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0,2130 g Substanz gaben
0,5985 g Kohlendioxyd und
0,1130 g Wasser.

II. 0,2470 g Substanz gaben
22,4 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und
705 mm Barometerstand.

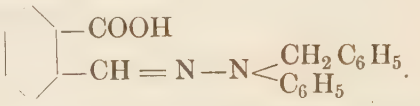
	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{18}N_2O_2$:
C	76,63	—	76,37 pCt.
H	5,89	—	5,76 »
N	—	8,81	8,50 »

Die Kondensation ist also auch hier vor sich gegangen im Sinne der Gleichung:

$$C_8H_6O_3 + C_{13}H_{14}N_2 = C_{21}H_{18}N_2O_2 + H_2O.$$

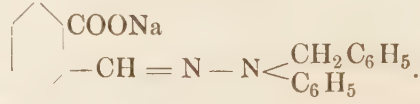
Die Verbindung ist in Sodalösung schwer löslich. Eine Veresterung ist aber nicht eingetreten, weil die Verbindung — wie ein Versuch zeigte — sich auch in 50-proz. essigsaurer Lösung bildet.

Der Säurecharakter wird ferner durch die Löslichkeit in Ammoniak bewiesen. Die Verbindung besitzt also die Strukturformel:



Sie ist in Aether leicht löslich, löst sich auch beim Erwärmen in Alkohol, Benzol und Methylalkohol. Sie ist in Alkalien sehr schwer löslich und in Ligroïn, Wasser und wässrigen Säuren unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber, in rauchender Salpetersäure mit tief blauer Farbe.

Phtalaldehydbenzylphenylhydrazonsaures Natrium,



Die Säure wurde mit schwach erwärmter Sodalösung verrieben, dann wurde abfiltriert. Die abfiltrierte Substanz wurde dann in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten schieden sich dann schöne, weisse, sternförmig gruppierte Nadeln ab.

Die Substanz wurde bei 100° getrocknet und analysiert:

0,1420 g Substanz gaben
0,0290 g Natriumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_2O_2Na$:
Na 6,61	6,53 pCt.

Das Natriumsalz wurde auch erhalten durch Fällen der Lösung der Säure in Ammoniak mit Soda oder Aetznatron.

Beim Ansäuern fällt die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 208° aus.

Isoverbindung der Phtalaldehydbenzylphenylhydrazonsäure.

Kocht man die Phtalaldehydbenzylphenylhydrazonsäure in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man nach dem Erkalten und Einengen der Lösung ein Oel, das sehr schwer zum Erstarren zu bringen ist. Es gelang nur auf die Weise (und auch nicht einmal immer), ein krystallisiertes Produkt, das bei 59° schmolz, zu erhalten, dass eine verdünnte, alkoholische Lösung des Körpers sehr langsam (wochenlang) verdunsten gelassen wurde. Die Ausbeute liess hierbei zu wünschen übrig.

Die Analysensubstanz wurde im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1170 g Substanz gaben
9,0 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und
710,2 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O_2$:
N 8,53	8,49 pCt.

Die Schwierigkeit, diese interessante Substanz in grösserer Menge zu erhalten, hat ihre weitere Untersuchung bisher leider verhindert. Nur wurde festgestellt, dass sie gleich der Muttersubstanz in verdünnten Alkalikarbonatlösungen auffallend schwer löslich ist.

Lebenslauf.

Am 11. Februar 1877 wurde ich, Birger Fjeld Halvorsen, in Christiania als Sohn des Kaufmanns Andreas Halvorsen und seiner Ehefrau Olava Hansine geb. Halvorsen geboren. Ich gehöre der evangelischen Konfession an.

Meine Schulbildung genoss ich an »Aars og Voss's Latin og Realskole« zu Christiania und verliess dieselbe im Sommer 1895 mit dem Maturitätszeugnis.

Ich wurde dann auf der Universität zu Christiania immatrikuliert, besuchte aber gleichzeitig die technische Schule zu Christiania, wo ich im Sommer 1898 mein Abgangsexamen bestand. Ich studierte dann 4 Semester auf der Technischen Hochschule zu Charlottenburg, wo ich das Diplomvorexamen bestand und studierte dann ein Semester in Freiburg in der Schweiz. An letzterer Universität bestand ich am 15. März 1901 die mündliche Doktorprüfung.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren: Baumhauer, Bistrzycki, v. Buchka, Dziobek, Hirschwald, Jurisch, v. Knorre, Koch, v. Kowalski, Liebermann, G. Meyer, C. Müller, Paalzow, Rüdorff, Waage, Witt, Wolffenstein.

Allen diesen hochverehrten Lehrern bin ich stets zu grösstem Dank verpflichtet.